COMPATIBILIDADES E INTERACCIONES

Sección B13
Inhibición de hidratos

B13.1 Introducción 2

B13.2 Inhibición de hidratos mediante salmueras de formiato 2

B13.3 Mediciones de HET en salmueras de formiato 3
13.3.1 Mediciones de HET con gas del Golfo de México 3
13.3.2 Mediciones de HET con gas del Mar del Norte de Marnock 4
13.3.3 Mediciones de HET con gas metano 5

B13.4 Recomendaciones 5

Referencias 10

El Manual técnico de formiatos se actualiza de manera continua.
Para verificar si existe una versión más reciente de esta sección, visite el sitio
www.salmuerasdeformiato.com/manual

CABOT
creating what matters

Specialty Fluids

AVISO Y DESCARGO DE RESPONSABILIDAD. Los datos y las conclusiones que figuran en este documento se basan en trabajos que se consideran confiables; sin embargo, CABOT no puede garantizar y no garantiza que otros obtengan resultados y/o conclusiones similares. Esta información se proporciona para su conveniencia y para fines meramente informativos. No se otorga garantía alguna, ya sea expresa o tácita, en lo relativo a esta información, o cualquier producto al que se refiera. CABOT NO SE HACE RESPONSABLE DE GARANTÍA ALGUNA, EXPRESA O TÁCITA, YA SEA DE COMERCIALIZACIÓN O IDONEIDAD PARA UN PROPÓSITO PARTICULAR EN CUANTO A (i) LA INFORMACIÓN, (ii) CUALQUIER PRODUCTO O (iii) VIOLACIÓN DE PROPIEDAD INTELECTUAL. Por el presente documento, CABOT no se hace responsable ni acepta responsabilidad alguna, en ningún caso, en caso de daños de cualquier tipo en relación con el uso o la fiabilidad de esta información o de cualquier producto con el que se encuentre relacionada.

© 2009 Cabot Corporation, M. A. – EE. UU. Todos los derechos reservados. CABOT es una marca comercial registrada de Cabot Corporation.

B13.1 Introducción

Los hidratos de gas (o hidratos clatráticos) son sólidos cristalinos similares al hielo formados a partir de mezclas de agua y gas natural, por lo general, metano. Las moléculas de agua (anfitrionas), en el enlace de hidrógeno, forman estructuras cristalinas con varias cavidades intersticiales. Las moléculas de gas huésped ocupan las cavidades cristalinas y, cuando se llena un número mínimo de cavidades, la estructura cristalina se convierte en una forma sólida y estable de hidrato de gas, incluso a temperaturas muy superiores al punto de fusión del hielo de agua. El esquema de la figura 1 muestra una jaula de hidrato con una sola molécula de gas.

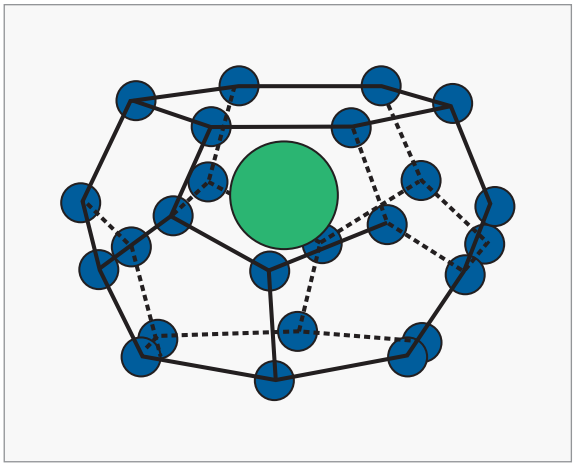


Figura 1 Hidrato de gas. Las líneas de color negro representan al hidrógeno, las esferas azules al oxígeno y la esfera verde en el centro es una molécula de gas metano.

Los hidratos de gas se forman cuando las condiciones de presión, temperatura, saturación de gas y químicas locales se combinan para hacer que sean estables. En operaciones en yacimientos, especialmente en aguas profundas, la formación de hidratos de gas implica graves consecuencias económicas y de seguridad. Las bajas temperaturas del lecho marino en combinación con las altas presiones del fluido promueven la formación de hidratos de gas, tanto en las etapas de construcción como de producción de los pozos.

Durante la perforación y completación de pozos con fluidos de base acuosa, pueden formarse hidratos de gas en el caso de una arremetida de gas. Esto puede causar serios problemas tanto en la seguridad como en el control durante la contención de la arremetida. Se han reportado dos casos en la literatura, donde las pérdidas de tiempo de equipo fueron de 70 y 50 días [1].

La formación de hidratos de gas en fluidos de perforación y completación de pozos de base acuosa puede crear problemas significativos [1]:

1. Los hidratos de gas pueden formarse en la sarta de perforación, en la sarta de completación, en los anillos de perforación y producción, en la chimenea del protector de erupciones (BOP), en tuberías de estrangulamiento y de sellado. Esto puede resultar en condiciones potencialmente peligrosas, es decir, obstrucción de flujo, impedimentos al movimiento de la sarta de perforación, pérdida de circulación e, incluso, el abandono del pozo.

2. Ya que los hidratos de gas están formados por agua en más del 85%, su formación puede eliminar cantidades significativas de agua de los fluidos de perforación, lo cual cambia las propiedades del fluido. Esto puede resultar en precipitación de sales, aumento del peso del fluido, o incluso la formación de un tapón sólido.

La formación de hidratos depende de la composición del gas que produce la arremetida, así como de la presión y de la temperatura del sistema. También depende de la concentración y del tipo de sales solubles en agua disueltas en el fluido. Como regla general, el efecto de la inhibición de un lodo o salmuera saturada de sal tradicional (*NaCl*) no sería adecuado para evitar la formación de hidratos en profundidades de agua superiores a 1,000 m. Por lo tanto, se utiliza con frecuencia una combinación de sales e inhibidores químicos que pueden proporcionar la inhibición necesaria para impedir la formación de hidratos.

Cuando se utilizan fluidos de construcción de pozo de base acuosa es vital que tengan las propiedades adecuadas de inhibición de hidratos. Estas podrían ser las propiedades inherentes del fluido o adquirida mediante aditivos.

B13.2 Inhibición de hidratos mediante salmueras de formiato

Se sabe que las salmueras concentradas son muy buenas inhibidoras de la formación de hidratos de gas. Se las llama inhibidores inertes, es decir, inhibidores que no entran en la fase del hidrato de gas pero influyen en el equilibrio termodinámico, a través de su efecto sobre la actividad del agua. Los iones de las salmueras interactúan con los dipolos de las moléculas de agua mediante un enlace mucho más fuerte que las fuerzas de Van der Waals, que generan la agrupación en torno a las moléculas apolares del soluto [2]. Esta agrupación

también provoca una disminución de la solubilidad de las potenciales moléculas de hidratos en el agua (un fenómeno conocido como "desalado") como efecto secundario. Ambos efectos se combinan para requerir de mucha más refrigeración para superar los cambios estructurales que causa la formación de hidratos.

El efecto de las salmueras en la temperatura de formación de hidratos se puede estimar utilizando los datos de depresión del punto de congelación. Se sabe que las salmueras de formiato tienen efectos sustanciales sobre el punto de congelación del agua (Sección A3, Actividad del agua y propiedades coligativas y Sección A5, Temperatura de cristalización).

Existe una regla simple para predecir el efecto de la salmuera en la temperatura de formación de hidratos de cualquier gas natural [3]:

$$HET_{SALMUERA} = HET_{AGUA} - 0.8 \times FPD_{SALMUERA} \quad (1)$$

donde

$HET_{SALMUERA}$ = Temperatura de equilibrio del hidrato para la salmuera
HET_{AGUA} = Temperatura de equilibrio del hidrato para el agua
$FPD_{SALMUERA}$ = Depresión del punto de congelación para la salmuera

Esta simple regla general es muy útil en la predicción de la HET (temperatura de equilibrio del hidrato) en salmueras de baja concentración, donde se dispone de datos respecto del punto de congelación (es decir, la parte izquierda de las curvas de TCT de sal simple de la Sección A5, Temperatura de cristalización). En salmueras de mayor concentración, donde no hay datos del punto de congelación (a la derecha de la curva de TCT), no existe una manera sencilla de calcular la HET. En mezclas de salmueras concentradas, tales como mezclas de salmueras formiatos de cesio y potasio, no hay datos disponibles del punto de congelación ya que la totalidad de la curva de TCT representa la temperatura de cristalización.

En consecuencia, no hay una manera sencilla de predecir la HET para salmueras concentradas. Sin embargo, sabemos que un factor que influye en la HET es la actividad del agua. Por lo tanto, puede suponerse que las salmueras con baja actividad de agua tienen buenas propiedades de inhibición de hidratos.

Las salmueras divalentes de haluros se han utilizado como inhibidores de hidratos de gas desde hace muchos años y se han desarrollado modelos para predecir la HET de estas salmueras en función de la concentración de la salmuera y las propiedades termodinámicas (presión, temperatura y composición del gas). Un ejemplo de este paquete de predicción de hidratos es el WHyP de Intertek Westport Technology Center de Houston, EE.UU.

Se espera que las salmueras de formiato concentradas, debido a su muy baja actividad de agua, sean tan buenas inhibidoras de hidratos como las salmueras divalentes de haluros. La actividad de agua de la salmuera concentrada de formiato de cesio, la salmuera concentrada formiato de potasio y de sus mezclas es de tan sólo 0.3 (consulte la sección A3, Actividad del agua y propiedades coligativas).

A pesar de la creciente popularidad de las salmueras de formiato como fluidos de construcción de pozos en los últimos diez años, aún no se ha desarrollado ningún modelo de predicción de hidratos para estas salmueras.

Hay disponible un número limitado de temperaturas de equilibrio de hidratos medidos en salmueras de formiato y se presentan aquí.

B13.3 Mediciones de HET en salmueras de formiato

13.3.1 Mediciones de HET con gas del Golfo de México

Intertek Westport Technology Center, de Houston, EE.UU., ha realizado dos estudios para medir el efecto inhibidor de las salmueras de formiato en la formación de hidratos de gas con el gas de Green Canyon [4][5], un gas típico del Golfo de México (GoM).

Salmueras de formiato de cesio y potasio de alta densidad

Las muestras de salmuera de formiato de potasio concentradas con tampón (de 1.560 g.e./13.0 ppg) y salmuera de formiato de cesio (de 2.198 g.e./ 18.3 ppg) fueron probadas en Intertek Westport Technology Center [4]. En estos fluidos, se evaluó la temperatura de equilibrio de los hidratos (HET) en un sistema autoclave con agitación de alta presión en condiciones de presión constante de 10,000, 7,000, 4,000 y 1,000 psig con una mezcla de gas de Green Canyon. La composición del gas de Green Canyon utilizado para este estudio se muestra en la tabla 1.

Con el fin de comparar el rendimiento de las salmueras de formiato con inhibidores de hidratos bien conocidos y respetados, se simularon las curvas de equilibrio de hidratos utilizando el software de creación de modelos de predicción de

hidratos de Westport (WHyP) para agua, 30% en peso de $CaCl_2$, 32% en peso de $ZnBr_2$, 40% en peso de $CaBr_2$, 40% en peso de MeOH, y 40% en peso de MEG.

Las curvas de equilibrio de hidratos medidas para salmueras concentradas de formiato de potasio y cesio se representan en la figura 2, junto con las curvas simuladas de los inhibidores de hidratos conocidos. Los resultados obtenidos de esta evaluación indican que el rendimiento de ambas salmueras de formiato fueron comparables con los resultados simulados para sistemas acuosos de inhibidores 40% en peso de MeOH y de 40% en peso de MEG. Ambos son conocidos por ser excelentes inhibidores de hidratos.

Las curvas medidas para las dos salmueras de formiato tienen una forma diferente a otras curvas. Esto podría deberse a la cristalización de sales ya que los fluidos fueron analizados cerca del punto de saturación. La cristalización de sales cambia las propiedades de inhibición de la solución y, por lo tanto, aumenta la temperatura necesaria para la completa disolución de los cristales de hidratos. Este problema se encuentra bajo investigación.

Tabla 1 Composición del gas de Green Canyon utilizado para la prueba de HET.

Componente		% Molar
N2	Nitrógeno	0.14
C1	Metano	87.48
C2	Etano	7.58
C3	Propano	3.08
i-C4	Isobutano	0.51
n-C4	N-butano	0.80
i-C5	Isopentano	0.20
C5	Pentano	0.20

Salmueras de formiato de potasio y sodio de baja densidad

Las pruebas de laboratorio fueron realizadas por Westport Technology Center International, de Houston, EE.UU., para medir las condiciones de equilibrio de la fase de hidrato para tres salmueras de formiato diluidas y agua destilada [5]:

1. Agua destilada (línea de referencia)
2. 1.06 g.e./8.86 ppg KFo – con tampón
3. 1.05 g.e./8.76 ppg NaFo – con tampón
4. 1.21 g.e./10.1 ppg NaFo – sin tampón

El gas utilizado para la prueba fue una mezcla de gases típica del Golfo de México que se muestra en la tabla 2.

Los fluidos fueron probados en el rango de 1,500 a 5,000 psig, además la salmuera de formiato de sodio de 1.05 g.e./8.76 ppg con tampón que fue probada en hasta 8,500 psig.

Las curvas de equilibrio de hidratos para salmuera de formiato de potasio de 1.06 g.e./8.86 ppg, salmuera de formiato de sodio de 1.05 g.e./8.76 ppg, y agua destilada se muestran en la figura 3. La salmuera de formiato de sodio de 1.05 g.e./8.76 ppg tiene aproximadamente el doble de supresión de hidratos que una salmuera de formiato de potasio de la misma densidad. Esto no es sorprendente ya que el formiato de sodio posee un punto de congelación inferior al formiato de potasio (consulte la Sección A5, Temperatura de cristalización) y es también menor la actividad del agua (consulte la sección A3, Actividad del agua y propiedades coligativas). La salmuera de formiato de sodio de 1.21 g.e./10.1 ppg no forma hidratos bajo ninguna de las condiciones de presión y temperatura probadas (temperatura por debajo de -1°C/30°F y presión de 34.5 MPa/5,000 psi).

Tabla 2 Composición del gas de simulación del Golfo de México utilizado para las pruebas de inhibición de hidratos.

Componente		% Molar
N2	Nitrógeno	0.409
C1	Metano	87.202
C2	Etano	7.590
C3	Propano	3.100
i-C4	Iso-butano	0.503
n-C4	N-butano	0.793
i-C5	Iso-pentano	0.203
C5	Pentano	0.200

13.3.2 Mediciones de HET con gas del Mar del Norte de Marnock

Se ha realizado un estudio detallado respecto de la formación de hidratos de gas utilizando gas de simulación del Mar del Norte del yacimiento Marnock [6]. Debido al alto riesgo de formación de hidratos de gas en el yacimiento Marnock operado por BP, se realizaron una serie de pruebas para comparar y predecir el grado de inhibición debido al grado de utilización de salmueras de formiato de cesio y de bromuro de zinc.

Se midió la HET en cuatro valores de presión de hasta 10,000 psia. La mezcla de gas utilizada se muestra en la tabla 3. Se tomaron mediciones para las cuatro soluciones acuosas siguientes:

1. Agua desionizada
2. Salmuera de 1.91 g.e./15.9 ppg de $ZnBr_2/CaBr_2/CaCl_2$ (12.44% en peso $ZnBr_2$ + 38.7% en peso $CaBr_2$ + 15.29% en peso $CaCl_2$)

3. Formiato de cesio con tampón de 1.98 g.e./16.5 ppg

4. Formiato de cesio/potasio con tampón de 1.98 g.e./16.5 ppg

Las curvas de medidas de HET del agua destilada y la salmuera de $ZnBr_2/CaBr_2/CaCl_2$ se muestran en la figura 4. Ninguna de las salmueras de formiato probadas formaron hidratos de gas, aun cuando las muestras se mantuvieron durante ocho horas en el rango de presión de 34 a 38 MPa/5,000 a 5,500 psia y a una temperatura de 15°C/59°F.

Tabla 3 Composición del gas simulado de Marnock utilizado para las pruebas de HET.

Componente	% Molar
Nitrógeno	0.070
Dióxido de carbono	0.681
Metano	78.446
Etano	7.288
Propano	3.402
Iso-butano	0.720
N-butano	1.274
Iso-pentano	0.676
N-pentano	0.711
Hexanos	0.545
Bencenos	0.062
Heptanos	0.783
Touleno	0.138
Octanos	0.856
Nonanos	0.739
Decanos	0.605
Undecanos	0.430
Dodecanos	0.331
Tridecanos	0.320
Tetradecanos	0.269
Pentadecanos	0.226
Hexadecanos	0.181
Heptadecanos	0.159
Octadecanos	0.146
Nonadecanos	0.127
Eicosanos	0.103
Henicosanos	0.088
Docosanos	0.077
Tricosanos	0.067
Tetracosanos	0.059
Pentacosanos	0.053
Hexacosanos	0.046
Heptacosanos	0.041
Octacosanos	0.037
Nonacosanos	0.033
Triacontanos	0.209
C 12+	0.573

13.3.3 Mediciones de HET con gas metano

Norsk Hydro ha evaluado la utilización de formiato de potasio como reemplazo para los inhibidores de hidratos tradicionales utilizados en tuberías de transporte de gas [7]. En este sentido, el efecto inhibidor de varias concentraciones de salmueras de formiato de potasio (10, 20 y 30% en peso) se midió junto con el efecto del agua destilada, metanol (MeOH) y MEG. Las curvas de HET obtenidas de esta prueba se muestran en la figura 5.

El estudio concluyó que el efecto inhibidor de hidratos del formiato de potasio 10% en peso (de 1.06 g.e./8.84 ppg) es aproximadamente igual a los efectos del MeOH a un 7.5% o del 12.4% en peso de MEG. El efecto del KFo al 30% en peso (de 1.19 g.e./9.92 ppg) es aproximadamente igual al efecto del MeOH a un 25.5% en peso o del 37.1% en peso de MEG.

B13.4 Recomendaciones

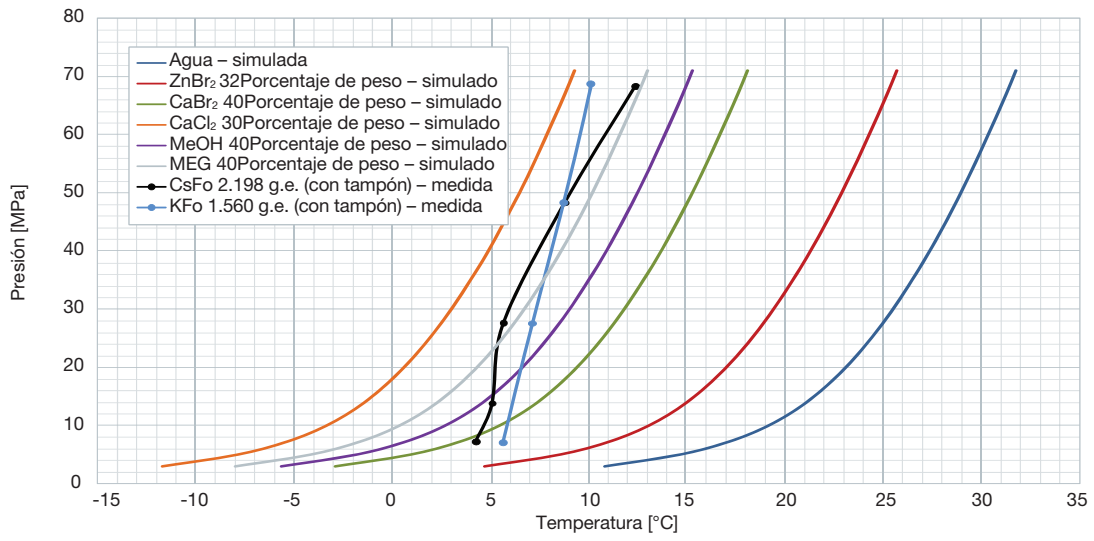
Se ha establecido, a través de una serie de experimentos sencillos, la efectiva inhibición de la formación de hidratos con salmueras de formiato. Hasta ahora, no hay un modelo de simulación para la predicción de la formación de hidratos en salmueras de formiato.

Los resultados disponibles de las pruebas otorgan algunos buenos indicadores para el desempeño esperado de las salmueras de formiato en comparación con otros inhibidores de hidratos conocidos. Para operaciones críticas, se recomienda el ensayo de funcionamiento en las condiciones exactas.

Debido a la creciente utilización de las salmueras de formiato en operaciones de perforación y completación de pozos, se recomienda el desarrollo de una herramienta de simulación para la predicción de la formación de hidratos. Dicha herramienta de predicción se debe desarrollar como un proyecto conjunto de la industria.

El buen efecto inhibidor de hidratos de las salmueras de formiato las hace adecuadas para aplicaciones de disolución de hidratos. La salmuera de formiato de cesio se ha utilizado con éxito dos veces para disolver tapones de hidratos. Puede encontrarse más información acerca de esta aplicación en la sección C5 Otras aplicaciones.

METRICO


Presión [MPa]
Temperatura [°C]
Agua – simulada
ZnBr2 32Porcentaje de peso – simulado
CaBr2 40Porcentaje de peso – simulado
CaCl2 30Porcentaje de peso – simulado
MeOH 40Porcentaje de peso – simulado
MEG 40Porcentaje de peso – simulado
CsFo 2.198 g.e. (con tampón) – medida
KFo 1.560 g.e. (con tampón) – medida

CAMPO

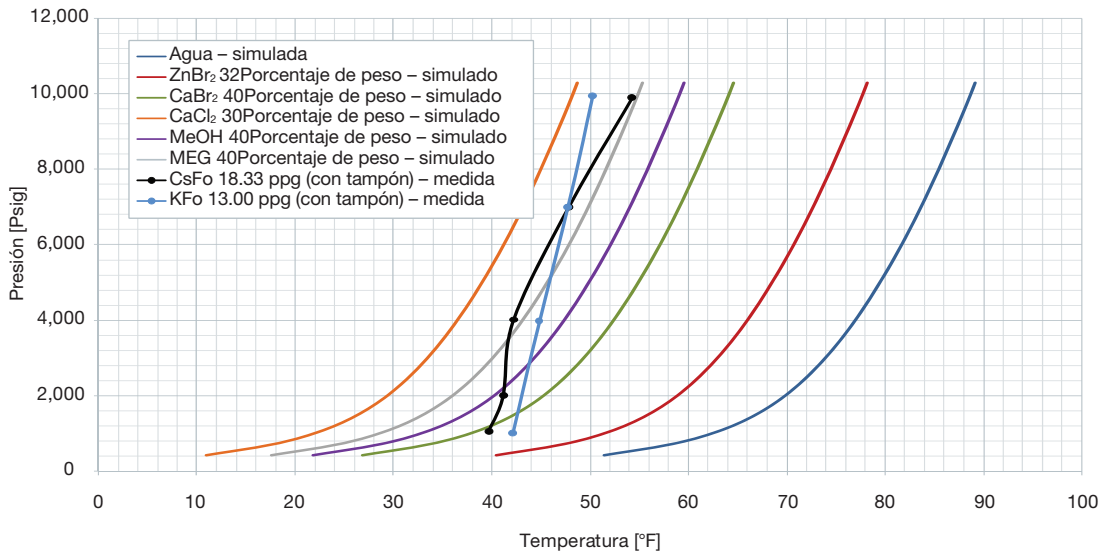
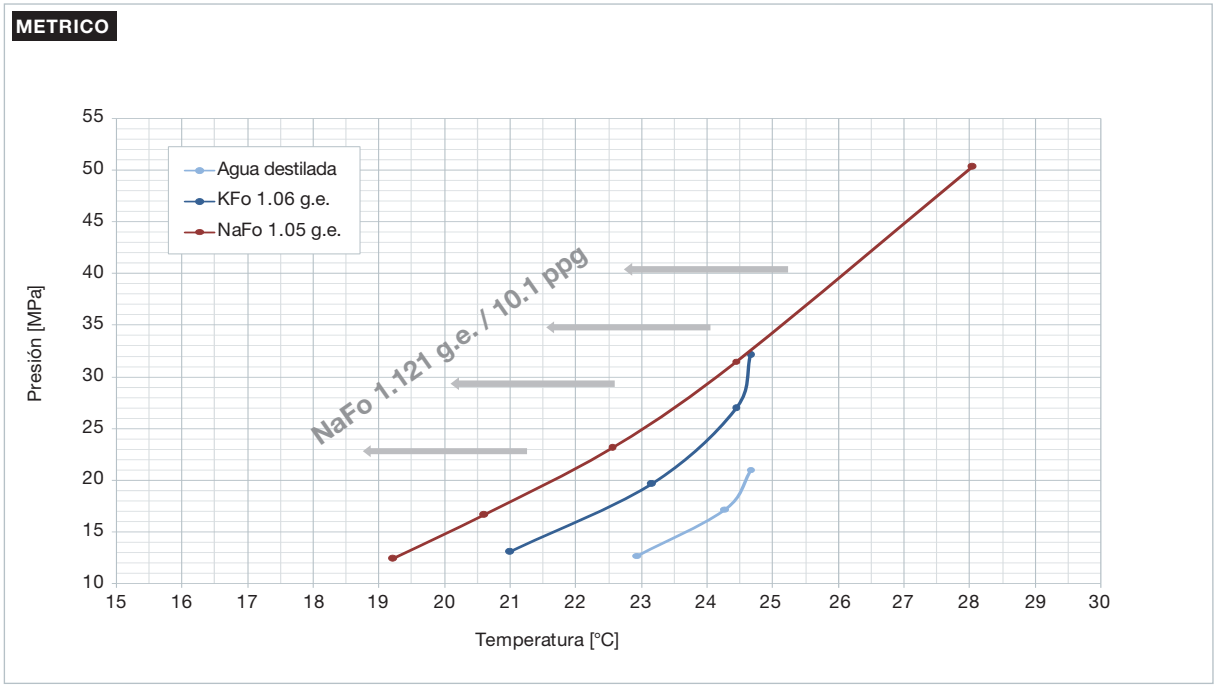

Presión [Psig]
Temperatura [°F]
Agua – simulada
ZnBr2 32Porcentaje de peso – simulado
CaBr2 40Porcentaje de peso – simulado
CaCl2 30Porcentaje de peso – simulado
MeOH 40Porcentaje de peso – simulado
MEG 40Porcentaje de peso – simulado
CsFo 18.33 ppg (con tampón) – medida
KFo 13.00 ppg (con tampón) – medida

Figura 2 Curvas de equilibrio de hidratos para salmuera concentrada de formiato de potasio con tampón (de 1.560 g.e./13.00 ppg) y salmuera de formiato de cesio (de 2.198 g.e./18.33 ppg), junto con la simulación de las curvas de equilibrio de hidratos para otros inhibidores de hidratos reconocidos y respetados. Las pruebas se realizaron con un gas de composición típica del Golfo de México (Green Canyon). La forma diferente de las curvas de las salmueras de formiato no se comprende actualmente. Esto podría estar relacionado con la cristalización en estas salmueras muy concentradas.



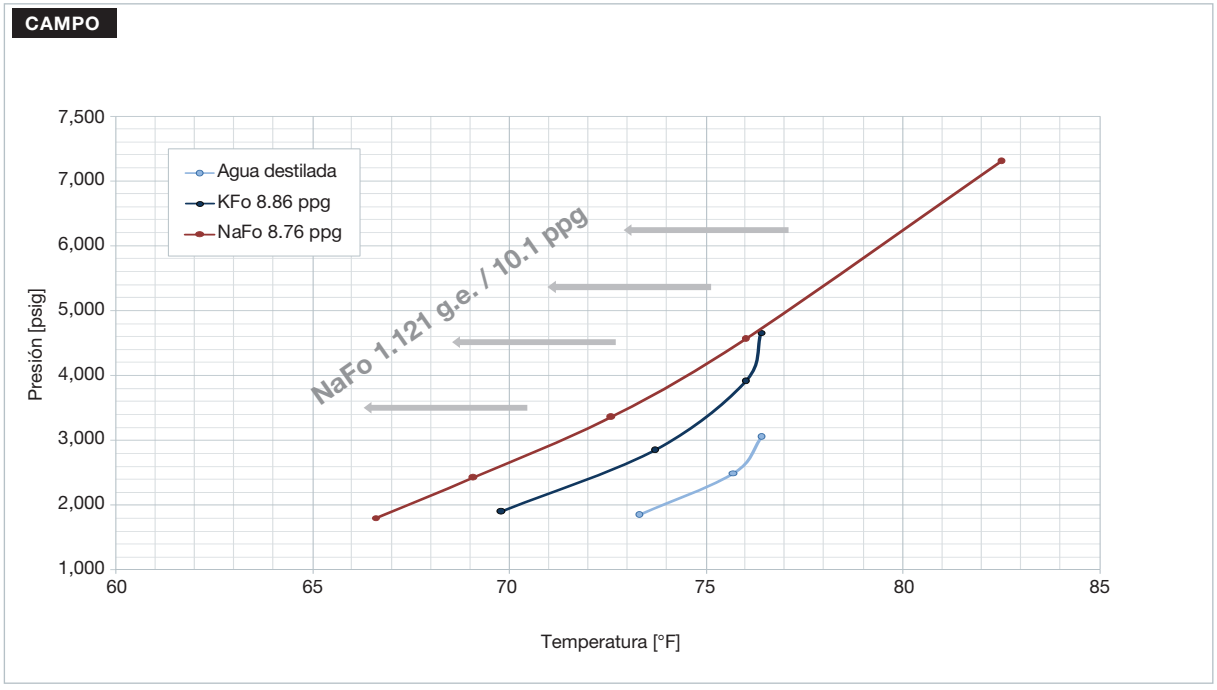
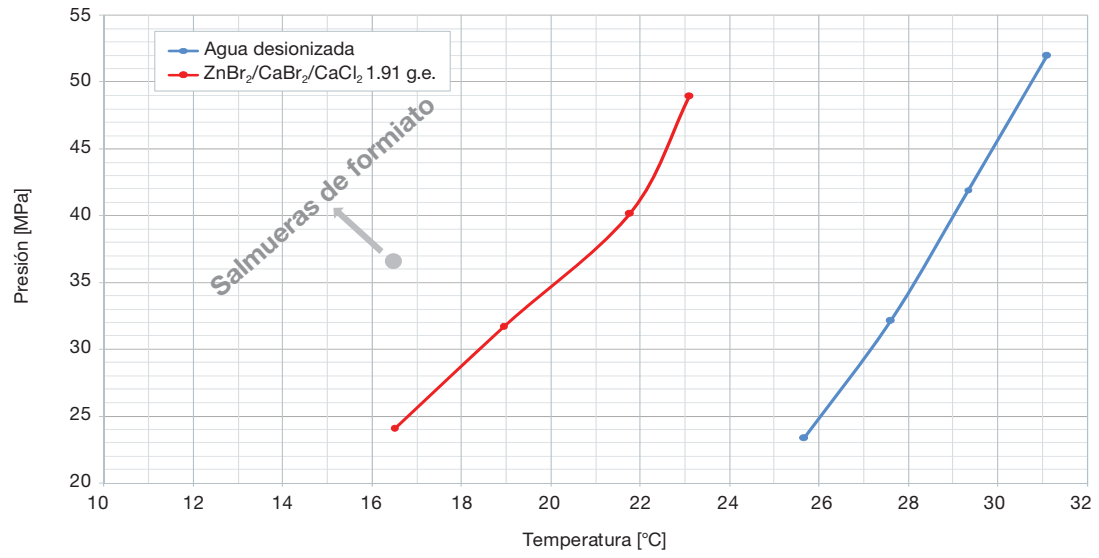


Figura 3 Curvas de equilibrio de hidratos medidas para agua destilada, salmuera de formiato de potasio diluida con tampón (de 1.06 g.e./8.86 ppg) y salmuera de formiato de sodio diluida con tampón (de 1.05 g.e. /8.76 ppg). El gas simulado fue un gas típico del Golfo de México. La salmuera de formiato de sodio de 1.21 g.e./10.1 ppg no forma hidratos en la presión más alta probada – 34.5 MPa/5,000 psi con temperaturas de hasta 15.6°C/30°F.

METRICO



CAMPO

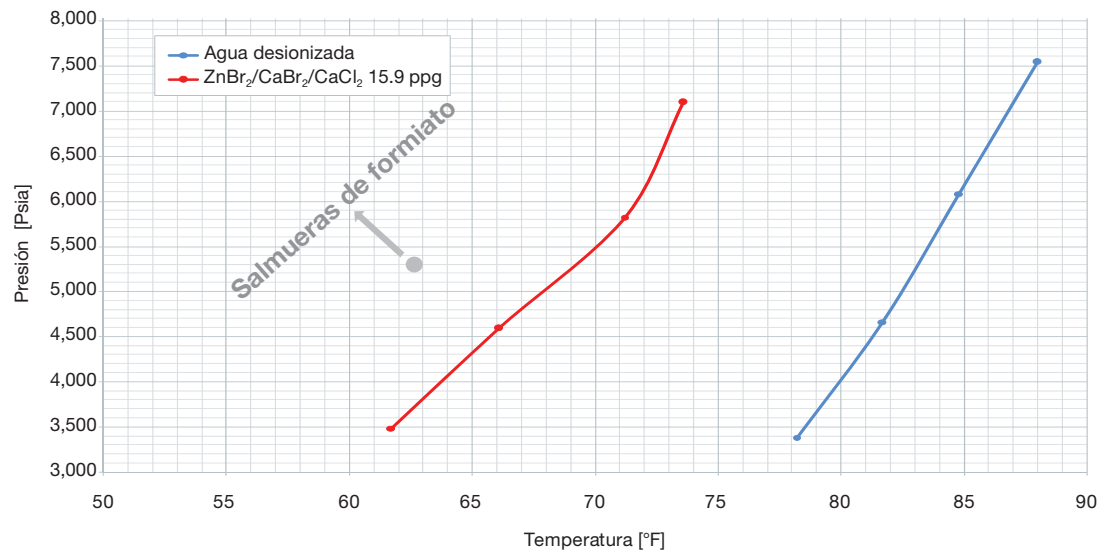
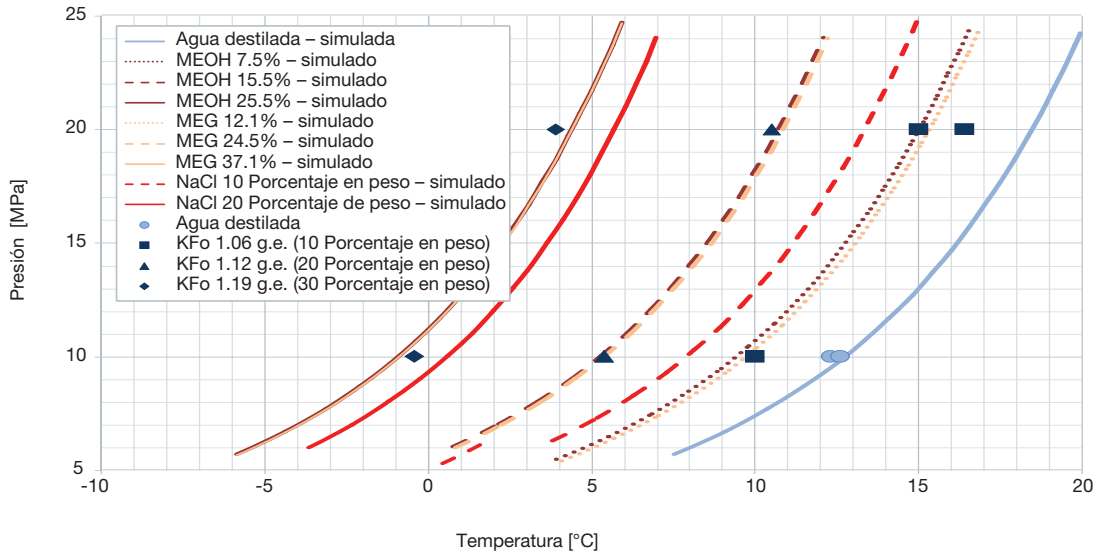


Figura 4 Curvas de equilibrio de hidratos medidas para agua destilada y salmuera de $ZnBr_2/CaBr_2/CaCl_2$ de 1.91 g.e./15.9 ppg con gas simulado del Mar del Norte Marnock. La salmuera de formiato de cesio de 1.98 g.e./16.50 ppg y la mezcla de salmueras de formiato de cesio y potasio de 1.98 g.e./16.50 ppg no forman hidratos dentro de los rangos de presión y temperatura de las condiciones de prueba.

METRICO



CAMPO

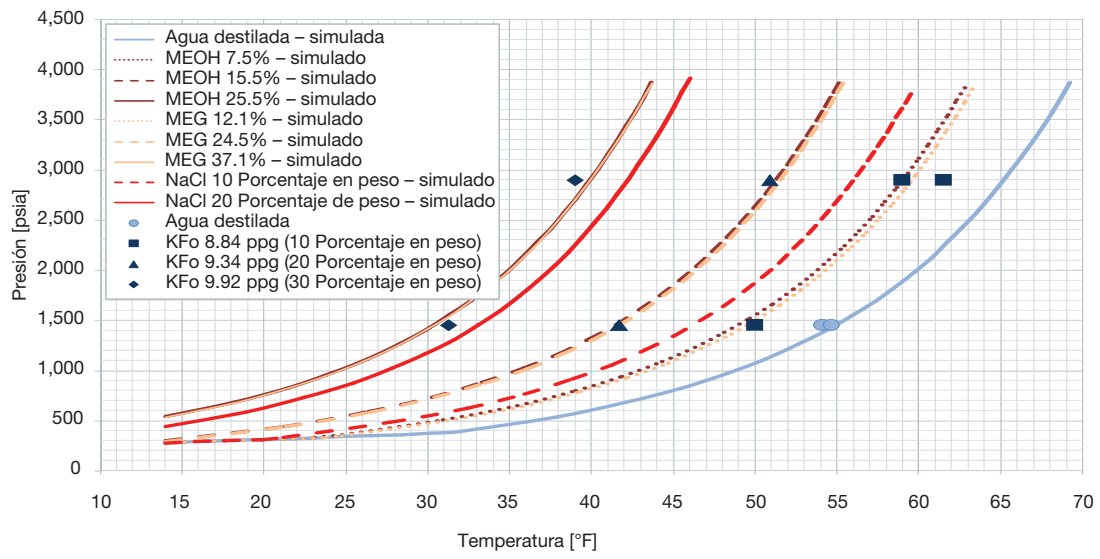


Figura 5 Curvas de equilibrio de hidratos para agua destilada y salmuera de formiato de potasio al 10% en peso, salmuera de formiato de potasio al 20% en peso y salmuera de formiato de potasio al 30% en peso, junto con la simulación de curvas de equilibrio de hidratos para otros inhibidores de hidratos reconocidos y respetados. Las pruebas se realizaron con gas metano.

Referencias

[1] Sitio Web: www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/ Centre for Gas Hydrate Research, Herriot Watt Institute of Petroleum Engineering, Herriot Watt University, Edimburgo.
[2] Sloan E.D.Jr.: “Clathrate Hydrates of Natural Gases”, Marcel Dekker Inc., New York 10016, 1990, 171, 499.
[3] Howard, S.K., Houben, R.J.H., Oort, E. van, Francis, P.A.: “Report # SIEP 96-5091 Formate drilling and completion fluids – Technical manual”, Shell International Exploration and Production, agosto de 1996.
[4] “Potassium and Cesium Formates. Hydrate Equilibrium Evaluation. Cabot Specialty Fluids Inc.”, Intertek Westport Technology Center, informe # WTC-08-000933, 6 de octubre de 2008.
[5] “Hydrate Phase Equilibrium Tests Supporting BP Devenick Field”, Westport Technology Center International, informe # DT-01-XXX, febrero de 2001.
[6] Mediciones realizadas por Westport Technology Center International.
[7] Fadnes, F.H., Jakobsen, T., Bylov, M., Holst, A., y Downs, J.D.: “Studies on the Prevention of Gas Hydrates Formation in Pipelines using Potassium Formate as a Thermodynamic Inhibitor”, SPE 50688, 1998.